

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-032662

(43)Date of publication of application : 25.02.1983

(51)Int.Cl.

C09D 3/81
C09D 3/49

(21)Application number : 56-130632

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1981

(72)Inventor : FUJII YASUHIRO
SUGIURA SHINJI
OKUMURA YASUMASA

(54) STRETCHABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition, prepared by incorporating a specific polycaprolactone with an acrylic urethane resin composition consisting of a hydroxyl group-containing acrylic resin, etc. in a specific proportion, having improved flexibility, water and weather resistance at a low temperature for a long term, and usable for coating plastic bumpers.

CONSTITUTION: A composition prepared by incorporating (A) 100pts.wt., based on the resin solid content, acrylic urethane resin composition, obtained by mixing (i) hydroxyl group-containing acrylic resin with (ii) polyisocyanate, with (B) 10W100pts.wt. polycaprolactone having a molecular weight of 300W4,000 and a hydroxyl number of 26W550, and if necessary (C) a pigment, and (D) an alkyd resin in a desired amount.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32662

⑬ Int. Cl.³

C 09 D 3/81
3/49

識別記号

庁内整理番号

6516—4 J
6516—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 伸縮性塗料組成物

⑯ 特 願 昭56—130632

⑰ 出 願 昭56(1981)8月20日

⑱ 発 明 者 藤井泰弘

平塚市東八幡4丁目17番1号関
西ペイント株式会社技術本部内

⑲ 発 明 者 杉浦新治

⑳ 発 明 者 奥村保正

東京都大田区南六郷3丁目12番
1号関西ペイント株式会社東京
工場内

㉑ 出 願 人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

伸縮性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1 水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネートよりなるアクリルウレタン樹脂組成物の樹脂固形分/0.0重量部に対し、分子量300~4000、水酸基価26~550のポリカプロラクトン/0~100重量部を配合することを特徴とする伸縮性塗料組成物。

2 水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移点が50~100である特許請求の範囲第1項記載の伸縮性塗料組成物。

3 ポリイソシアネートのイソシアネート基対水酸基含有アクリル樹脂中の水酸基のモル比(NCO/OH)が約0.5~約2.5である特許請求の範囲第1項または第2項記載の伸縮性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は伸縮性塗料組成物に関し、詳しくは自動車バンパー等に使用される柔軟性プラスチックの塗膜に適する伸縮性塗料組成物に関する。

従来、自動車のバンパーには鋼製のものが使用されてきたが、衝

突時の衝撃を緩和するため、安全対策上の見地から鋼材に代わり、ウレタンエラストマー、ポリオレフィン、ゴム等のいわゆる柔軟性プラスチックが素材として広く使用されている。かかるプラスチックバンパーは屋外暴露による老化、すなわち経時的変色や耐候性、耐水性などの性能低下を防止するため、及びボディ-外板の塗色に調和させるための美観的観点から塗装が必要とされている。そして自動車の走行、駐車時の環境から、塗膜には可塑性気象条件下、とくに-20~-30℃の低温下における良好な可とう性が要求される。

このような要求機能に充てるものとして、従来、ポリイソシアネート硬化型のアクリルウレタン樹脂を塗膜形成要素とする塗料などが用いられてきた。しかしながら該樹脂成分中のアクリル樹脂のガラス転移点(T_g点)は通常、室温以上であり、低温での塗膜の可とう性は極めて悪い。このためアクリル樹脂のT_g点を低下させる対策がとられたが、結果として低温可とう性の向上はみられるものの塗膜の耐水性及び耐候性が低下し、長期間の実用に供することはできないものであった。

本発明者らは、かかる課題を解決するべく研究した結果、水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネートよりなるアクリルウレタン樹脂組成物に特定のポリカプロラクトンを配合することにより、長

期間にわたつて低温での可とう性を維持し、耐水性及び耐候性の優れた塗膜を形成しうる塗料組成物を完成し、本発明に到達したものである。

さらに、本発明の塗料組成物の他の等長として強調されるべき点は、自動車車体及びプラスチックバンパーの補修塗膜を併せて行なう場合、車体用塗料とバンパー用塗料とを別々に用意する必要がなく、従来から自動車車体の補修塗膜に用いられているポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン樹脂塗料にポリカプロラク톤の適量を添加・混合するのみで、簡単に迅速にプラスチックバンパー用の補修塗料が製造できることである。

自動車車体用の補修塗料は一般的に低温での可とう性はあまり要求されず、一定水準以上の塗膜硬度が重要な機能として要求される。一方、プラスチックバンパー用塗料としては、塗膜硬度よりはむしろ低温での可とう性が強く要求される。自動車車体の補修塗料とプラスチックバンパーの補修塗料は、しばしば同一塗料場所で同時に行なう必要があり、かかる場合、従来の自動車車体用のポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン樹脂塗料にポリカプロラク톤を現場混合し、容易にプラスチックバンパー補修用に適した塗料組成物を得る本発明は、実用上大きな利点を発揮する。

すなわち本発明は、水酸基含有アクリル樹脂とポリイソシアネー

トよりなるアクリルウレタン樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対し、分子量300~4000、水酸基価36~550のポリカプロラク톤10~100重量部を配合することを特徴とする増粘性塗料組成物に関するものである。

本発明におけるアクリルウレタン樹脂の成分であるアクリル樹脂は、従来ポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン樹脂塗料に用いられている水酸基含有アクリル樹脂をそのまま転用することができる。すなわち加熱装置、攪拌機、単量体注入装置などを備えたアクリル重合体製造装置を用い、たとえば適当な溶媒の存在下で後述する(共)重合性不飽和単量体を(共)重合せしめる溶液重合法によつて製造される。

上記水酸基含有アクリル樹脂の製造に用いられる不飽和単量体の代表例を示せば次のとおりである。

①水酸基含有アクリル系単量体：3-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなど。

②ラジカル重合性不飽和単量体：

(a)アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オ

クチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂₋₁₈アルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルコキシアルキルエステル；グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとC₆₋₁₈モノカルボン酸化合物（例えば酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、D-1-ブチル安息香酸等）との付加物、カージウラB-10とアクリル酸等の不飽和酸との付加物など。

(b)ビニル芳香族化合物；例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなど。

(c) α , β -エチレン性不飽和カルボン酸；例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など。

(d)グリシジル基含有ビニル系単量体；例えば、グリシジルアクリ

レート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなど。

(e)アクリル酸又はメタクリル酸のアミド；例えば、アクリルアミド、N-メタロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなど。

(f)アルコキシシラン基を有するエチレン性不飽和モノマー；例えば、 γ -メタクリロキシトリメトキシシランなど。

(g)その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル。

これらのラジカル重合性不飽和単量体は所望の樹脂物性に依つて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或いは2種又はそれ以上組合わせて使用することができる。

上記の水酸基含有アクリル系単量体とラジカル重合性不飽和単量体の共重合は、アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いて行なうことができる。有利には、溶液重合法に従つて行なうことが好ましく、該重合は一般に、上記3種またはそれ以上の単量体成分を適当な溶媒中で、重合触媒の存在下で、通常約0~約150℃、好ましくは約50~約170℃の反応温度において、約1~約20時間、好ましくは約5~約10時間反応させることにより行なうことができる。

また、重合触媒としては、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系等の通常のラジカル重合用のラジカル開始剤を使用することができる。

かくして得られる水酸基含有アクリル樹脂の T_g 点は、本発明の目的に適合せしめるほか、ポリカプロラクトンを添加せずに自動車車体の補修塗料にも用いることを考慮して $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲とすることが望ましい。ここで、アクリル樹脂の T_g 点は表1の値をもとにして下記の式で計算した値である。

$$T_g(\text{度}) = \frac{1}{\frac{W_1}{T_{g1} + 273} + \frac{W_2}{T_{g2} + 273} + \dots} - 273$$

ここで、 W_1, W_2, \dots はアクリル樹脂中の単量体1, 単量体2, \dots の重量分率

T_{g1}, T_{g2}, \dots は単量体1, 単量体2, \dots のホモポリマーの T_g 点(度)

表1中にホモポリマーの T_g 点を与えられていない単量体を用いた場合のアクリル樹脂の T_g 点は、ダイラトメトリ法により実験して得られる。

本発明におけるアクリルウレタン樹脂は、前記の水酸基含有アクリル樹脂にポリイソシアネートを配合し、両者の反応によって形成される。このためのポリイソシアネートは、通常3液型ポリウレタン樹脂塗料に用いられているポリイソシアネートをそのまま転用することができる。具体的には、たとえばデイスモジュールN-75(バイエル社製、商品名)、タケネートD-110N(武田薬品工業株式会社、商品名)、スミデューンN(住友バイエルウレタン株式会社、商品名)、コロネートHL(日本ポリウレタン株式会社、商品名)、デユラネート24A-90CX(旭化成工業株式会社、商品名)、LDI-A300(東レ株式会社、商品名)などがある。なか、耐水性の面からは非黄変型ポリイソシアネートが望ましい。これらのポリイソシアネートは前記水酸基含有アクリル樹脂とNCO/OH(モル比)約0.5~約1.5の範囲になるような割合で混合して用いられる。その際、必要に応じてトリエテルアミン、テトラ(3-エチルヘキシル)タタネート、ジラウリン酸ジ- α -ブチルスズなどの硬化促進触媒を加えることができる。

本発明に用いるポリカプロラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトンを2個以上のアルコールを開始剤とし、テトラブチルタタネートなどを触媒として重合して得られる分子末端に水酸基を有する分子量300~4000、水酸基価26~330のポリカプロラクトン

表1

単量体名	$T_g(^\circ\text{C})$	単量体名	$T_g(^\circ\text{C})$
スチレン	100	アクリルアミド	163
メチルメタクリレート	103	メタクリルアミド	197
エチルメタクリレート	63	N-メチルローラクリルアミド	100
n-ブチルメタクリレート	20	N-ブチルメチルアクリルアミド	0
i-ブチルメタクリレート	33	グリシジルメタクリレート	86
ヒ-ブチルメタクリレート	118	ビニルトルエン	101
アクリロニトリル	97	α -メチルスチレン	168
メタアクリロニトリル	120	酢酸ビニル	33
メチルアクリレート	10	塩化ビニル	81
エチルアクリレート	-24		
n-ブチルアクリレート	-54		
i-ブチルアクリレート	-22		
ヒ-ブチルアクリレート	43		
3-エチルヘキシルメタクリレート	-10		
3-エチルヘキシルアクリレート	-53		
ラウリンメタクリレート	-65		
アクリル酸	106		
メタクリル酸	228		
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	33		
2-ヒドロキシエチルアクリレート	-60		
ヒドロキシプロピルメタクリレート	76		
ヒドロキシプロピルアクリレート	-60		

(注) 上表中の T_g は、おもに Polymer Handbook(2nd Edition)(Inter Science 社刊)より引用した値である。

が好適である。

とくに水酸基含有アクリル樹脂との相溶性及びポリイソシアネートとの反応性の観点から、分子量330~1,230、水酸基価150~310の範囲のものであつて、1分子中に3個の水酸基を有するポリカプロラクトンが望ましい。かかるポリカプロラクトンの具体例としては、ブラクセル-308(ダイセル化学工業株式会社、商品名)ブラクセル-305(同)、ブラクセル-208(同)などがある。

ポリカプロラクトンの分子量が300以下、または水酸基価が26以下では塗膜が硬化不足となり、耐溶剤性や耐候性が低下する。また分子量400以上では水酸基含有アクリル樹脂との相溶性が低下し、貯蔵中の塗料の分離、塗膜のツヤビケなどの不具合を生じる。ポリカプロラクトンの水酸基価が330以上では、塗膜の低価での可とう性が不十分となりやすい。

本発明においては、ポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン樹脂組成物の樹脂固形分100重量部当たり、上述のポリカプロラクトンを10~100重量部の割合で配合することが適当である。ポリカプロラクトンの配合量が10重量部以下では低価での可とう性が不十分であり、また、100重量部以上では塗膜硬質があまりに低下しすぎるといふ不具合を生じる。

現在、ポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン樹脂塗料は、

メタリック仕上げ、ソリッドカラー仕上げの両方に使用されているが、本発明の塗料組成物も顔料の種類および配合量を所望に応じ適宜選定することによって、メタリックカラー、ソリッドカラーの両方に作り分けることができる。顔料を加えない透明塗料であっても、もちろん差支えない。また、本発明の塗料組成物には、使用に際して望みの性能を得るためアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂エステルなどの樹脂を所望量加えることもできる。

以下製造例、実施例および比較例によって本発明をより詳細に説明する。例中の配合数値は、すべて重量部を表わし、また多は重量多である。

(1) 製造例

(1) 水酸基含有アクリル樹脂ワニスAの製造

反応槽、攪拌機、単量体滴下槽、加熱冷却装置などを備えた通常のアクリル重合体ワニス製造装置において、該反応槽にキシロール50部を仕込み、110℃まで加熱する。なお、反応の終りまでの温度(110℃)を保つ。ついで下記の単量体混合物Aを3時間かけて均一な速度で反応槽に滴下する。

単量体混合物A

	部
ステレン	30
n-ブチルアクリレート	20
2-ヒドロキシエチルアクリレート	15
アクリル酸	2
	100部

このアクリル樹脂ワニスAの樹脂分のT_g点は-22℃であつた。

(2) 塗装素材の調製

RIMウレタンプラスチック板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂後、揮発乾燥型ウレタン系プライマー塗料(重要要素はウレタンエラストマー)を乾燥膜厚が15~20ミクロンになるようにスプレー塗布し、ついで80℃で30分間焼き付けて塗装素材とした。

(3) 実施例及び比較例

実施例1

下記の配合により水酸基含有アクリル樹脂ワニスAを用いてペーパー、フィルム分岐を行ない、エナメルベースAを製造した。

単量体混合物A

	部
ステレン	30
メチルメタクリレート	20
n-ブチルメタクリレート	25
n-ブチルアクリレート	5
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15
アクリル酸	2
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.8
	100部

単量体混合物Aの滴下終了後1時間待つてから、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8部を10分間隔で1/4量ずつ1時間かけて加える。ついで、1時間110℃に保つて攪拌を続けた後反応を終了し、冷却する。冷却後、酢酸ブチル3部を加えて固形分50%の水酸基含有アクリル樹脂ワニスAを得た。このアクリル樹脂ワニスAの樹脂分のT_g点は37℃であつた。

(2) 水酸基含有アクリル樹脂ワニスBの製造

下記の単量体混合物Bを用い、(1)の水酸基含有アクリル樹脂ワニスAと同様の製造方法によって固形分50%の水酸基含有アクリル樹脂ワニスBを製造した。

エナメルベースA

	部
50%水酸基含有アクリル樹脂ワニスA	100
ルチル型チタン白	50
ポリカプロラクトン(注1)	20
キシロール	30
	200部

(注1) ダイセル化学工業株式会社、商品名プラクセル-308。

分子量550、水酸基価195。

得られたエナメルベースAにポリイソシアネートとしてデイスモジュールN-75(バイエル社製、商品名)26部を加えて混合し、本発明の塗料組成物を得た。なお、こうして製造した塗料組成物は室温で徐々に反応し増粘・ゲル化するので、すみやかに使用する必要がある。

この塗料組成物を酢酸ブチルで26秒(フォードカップ#4、250)に希釈し、前述の塗装素材上に乾燥膜厚が約30ミクロンとなるようエアスプレーし、10分間室温にいた後、電気熱風乾燥機を用い80℃で30分間焼き付けて試験片とした。

この試験片についての試験成績を表2に示す。

比較例1

実施例1の塗料組成物の配合においてポリカプロラクトン(プラ

クセル308)を添加しないことと、デイスモジュールN-75の添加量が15部であることを除いては、まったく実施例1の配合及び方法と同様にして塗料組成物及び塗装試験片を作成した。

試験結果を表2に示す。

比較例3

下記の配合で、水酸基含有アクリル樹脂ワニスBを用いてベブルガールミル分散によりエナメルベースBを製造した。

エナメルベースB	
50%水酸基含有アクリル樹脂ワニスB	100部
ルナル型チタン白	50
キシロール	25
	175部

得られたエナメルベースBにポリイソシアネートとしてデイスモジュールN-75の20部を加えて混合し、塗料組成物とした。

この塗料組成物を用い、実施例1と同様に塗装して試験片を作成した。試験結果を表2に示す。

実施例1は本発明の実施態様である。表2に見られるごとく、低温(-20℃)での可とう性(耐屈曲性)を含め優れた塗膜性能を示している。

比較例1はポリカプロラク톤を添加しない例であり、低温での可とう性がまったく不良である。

比較例2は、ポリカプロラク톤を添加せずにT_g点の低いアクリル樹脂を使用し、低温での可とう性及びその他の性能を発揮させようとしたが、低温可とう性がわるく、かつ耐水性、耐ガソリン性、耐酸性および耐候性も不十分なものであった。

以上により本発明の効果は明らかである。

特許出願人(140)関西ペイント株式会社

表2

試験項目 \ 例	実施例1	比較例1	比較例2
60°グロス	93	93	94
低温(-20℃)耐屈曲性(注1)	異状なし(優)	大亀裂発生(極めて不良)	小亀裂発生(不良)
耐水性(注2)	良好	良好	ブリスト-発生
耐ガソリン性(注3)	良好	良好	ツヤビケ
耐酸性(注4)	良好	良好	変色-ツヤビケ
耐候性(注5)	85	84	82

(注1)-20℃の恒温槽で試験片を3時間冷却後、取り出してただちにθ=125°の耐屈曲試験を行なう。

(注2)40℃の温水に3日間浸漬した後、塗面を観察した。

(注3)日石シルバーガソリンに30℃で4時間浸漬後、塗面を観察した。

(注4)10%硫酸を約1cc塗面に滴下し、20℃で24時間放置後、水洗いして塗面を観察した。

(注5)サンシャインウエザオメーターによる促進ばくろ800時間後の塗面の60°グロスを測定した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.